

Title	高周期典型元素を含む新規結合様式の創出
Author(s)	水畑, 吉行
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2018), 2017: 2-2
Issue Date	2018-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/230705
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

高周期典型元素を含む新規結合様式の創出

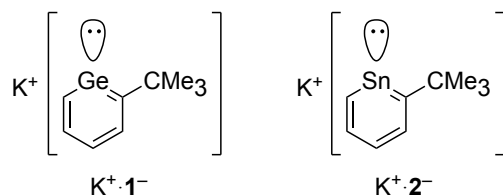
Synthesis of Compounds Having Novel Bonds of Heavier Main Group Elements

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 水畑 吉行

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、筆者らがごく最近合成・単離することに成功した高周期 14 族元素核置換フェニルアニオン(「重いフェニルアニオン」)の性質に関する検証を行った。

既にその合成を達成しているゲルマニウム類縁体 $K^+ \cdot 1^-$ に加え、スズ類縁体 $K^+ \cdot 2^-$ の合成にも成功し、そのスペクトルの性質および構造を明らかにした。X 線単結晶構造解析の結果、 $K^+ \cdot 2^-$ 中のカリウム原子は、 SnC_5 環の上下に η^6 型、また Sn に対して η^1 型に配され、無限構造を形成していた。



一方で、フリーアニオン 2^- に対する構造最適化を Gaussian 09 {B3LYP/lanl2-DZ[Sn],6-31G(d,p)[CH]}にて行ったところ、その最適化構造は X 線単結晶構造解析による実測値と極めて良い一致を示した。このことから、対カチオンであるカリウム原子が SnC_5 環に対して与える電子的効果は小さいことが示唆される。

また、 2^- に対する GIAO および TD 計算 {B3LYP/4333111/433111/4311[Sn], 6-311G(2df,2p)[CH]}による NMR ケミカルシフトおよび紫外可視吸収スペクトル(THF 中)の検証を行ったところ、こちらも実測と良い一致を示した。このことは THF 溶液において、 $K^+ \cdot 2^-$ がフリーアニオンに近い電子状態を有していることを示しており、カリウム原子が THF によって完全に溶媒和された分離イオン対 $[K^+(thf)_n] \cdot 2^-$ の寄与が大きいと考えられる。

さらに 2^- の芳香族性を評価するために、上記と同様の GIAO 計算を用いて NICS(1)の計算を行った。その結果、 2^- での値は -7.26 と、 1^- の -8.10、ベンゼンの -10.86 に比べてその絶対値は小さくなっているものの、十分な芳香族性を有していることが明らかになった。

発表論文(謝辞あり)

Shiori Fujimori, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh, “Heavy Phenyllithium and -sodium: Synthesis and Characterization of Germanium Analogues of Phenyl Anion ('Germabenzanyl Anions')”, *submitted*.